

(2)

M298 - DE



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 558 319 M1

⑩ **DE 693 10 575 T 2**

⑤1 Int. Cl. 6:
C 04 B 35/00
H 05 B 6/64

②1 Deutsches Aktenzeichen: 693 10 575.5
⑧6 Europäisches Aktenzeichen: 93 301 409.4
⑧6 Europäischer Anmeldetag: 25. 2. 93
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 1. 9. 93
⑧7 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 14. 5. 97
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 11. 9. 97

③0 Unionspriorität:

42880/92	28.02.92	JP
104922/92	23.04.92	JP
239065/92	08.09.92	JP
282657/92	21.10.92	JP

⑦3 Patentinhaber:

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,
Osaka, JP

⑦4 Vertreter:

Manitz, Finsterwald & Partner, 80538 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

⑦2 Erfinder:

Kameyama, Ichirou, Takatsuki-shi, Osaka, JP;
Kagata, Hiroshi, Neyagawa-shi, Osaka, JP; Inoue,
Tatsuya, Takatsuki-shi, Osaka, JP; Kato, Junichi,
Osaka, JP

⑤4 Dielektrische keramische Zusammensetzungen und diese verwendende Mikrowellengeräte

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 693 10 575 T 2

DE 693 10 575 T 2

93 301 409.4

Diese Erfindung betrifft neuartige dielektrische Keramikzusammensetzungen, die für die Verwendung in Mikrowellenbereichen ausgebildet sind. Diese Erfindung betrifft auch Mikrowellenvorrichtungen, welche die obigen Zusammensetzungen verwenden.

Im vergangenen Jahr sind mobile Kommunikationsvorrichtungen, die von elektromagnetischen Wellen des Mikrowellenbereichs Gebrauch machen, bemerkenswert entwickelt worden. Typisch für solche Vorrichtungen sind Autotelefone, tragbare Telefone und ähnliches. Dies fordert seinerseits sehr stark die Miniaturisierung der Vorrichtungen. Um dieser Forderung gerecht zu werden, wird es notwendig sein, die einzelnen Komponenten der Vorrichtungen zu miniaturisieren. Dielektrische Keramiken sind häufig als dielektrischer Resonator, Resonatorkomponenten dieser Vorrichtungen, wie beispielsweise Filterelemente, Oszillatorelemente und ähnliches eingebaut worden. Für den gleichen Resonanzmodus ist die Größe des dielektrischen Resonators invers proportional zu der Quadratwurzel der dielektrischen Konstante der verwendeten dielektrischen Keramik. Um einen kleineren dielektrischen Resonator zu fertigen, ist die Verwendung einer dielektrischen Keramik mit einer höheren dielektrischen Konstante erforderlich. Andere charakteristische Eigenschaften, welche die dielektrischen Keramiken besitzen sollten, beinhalten einen niedrigen Verlust in dem Mikrowellenbereich, d.h. einen hohen Wert der Leerlaufgüte und eine kleine Temperaturveränderung der Resonanzfrequenz, d.h. eine kleine Temperaturveränderung der dielektrischen Konstante.

Bisher ist eine große Anzahl von Keramiken für die Verwendung als dielektrische Resonatoren vorgeschlagen worden. Zum Bei-

spiel werden BaO-TiO₂-Sm₂O₃-Keramiken, die in dem US-Patent Nr. 4 330 631 offenbart worden sind, mit einer hohen dielektrischen Konstante dargestellt. Insbesondere besitzen die Keramiken eine spezifische dielektrische Konstante von ungefähr 80, einen Leerlaufgütenwert in der Höhe von ungefähr 3000 bei 2 bis 4 GHz und einen kleinen Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz. Als Keramiken, deren dielektrische Konstante über 90 liegt, sind BaO-PbO-TiO₂-Nd₂O₃-Keramiken in dem Journal of American Ceramic Society Vol. 67(1984), pp. 278-281 beschrieben worden.

Für die Realisierung der Miniaturisierung und der hohen Leistung der Resonatorkomponenten ist eine Mehrschichtstruktur von Leiterschichten und Keramiksichten bekannt. Die Leiter, die für die Mehrschichtvorrichtungen verwendet werden, sollten aufgrund der Verwendung in einem Hochfrequenzbereich eine hohe Leitfähigkeit besitzen und müssen aus Cu, Ag, Au oder aus deren Legierungen gefertigt sein. Andererseits sollten die dielektrischen Keramiken für solche Vorrichtungen zusammen mit den Leitermetallen gesintert werden. Insbesondere sollten die Keramiken unter Bedingungen gesintert werden, bei denen die Leitermetalle nicht geschmolzen und oxidiert sind. Zu diesem Zweck sollte das Keramikmaterial bei niedrigen Temperaturen, die nicht höher als 1075°C liegen, dicht gesintert werden. Wenn Cu als Leiter verwendet wird, erleidet das keramische Material keine charakteristische Verschlechterung, wenn es bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck gesintert wird.

Bekannte Keramiken für den Mikrowellenbetrieb, einschließlich der zuvor beschriebenen dielektrischen Keramiken, besitzen eine Sintertemperatur in der Höhe von ungefähr 1300°C. Schließlich können diese Keramiken nicht gleichzeitig mit Leitermetallen, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit be-

sitzen, gesintert werden, was es schwierig macht, eine Mehrschichtvorrichtung zu schaffen.

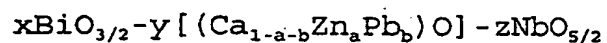
Dielektrische Keramiken, die bei niedrigen Temperaturen sinterbar sind, enthalten auf Bi basierende Keramiken. Unter diesen sind $\text{Bi}_2(\text{ZnNb}_2)\text{O}_6$ - $\text{Bi}_3(\text{Ni}_2\text{Nb})_3$ -Keramiken, die in dem US-Patent Nr. 4 638 401 offenbart sind, als für einen Mehrschichtkondensator angepaßt dargestellt. Die Keramiken sind bei ungefähr 950°C sinterbar und besitzen eine hohe dielektrische Konstante von 90 und eine gute Temperaturcharakteristik der dielektrischen Konstante.

Es sind jedoch bisher keine dielektrischen Keramiken bekannt geworden, die im Mikrowellenbereich verwendet werden können, eine hohe dielektrische Konstante besitzen und bei niedrigen Temperaturen gesintert werden. Die oben erwähnten auf Bi basierenden Keramiken bilden keine Ausnahme für diesen Zweck.

Es ist folglich ein Ziel der Erfindung, eine neuartige dielektrische Keramikzusammensetzung zu schaffen, die zusammen mit einem Leitermetall, wie beispielsweise Cu, Au, Ag oder deren Legierungen sinterbar ist und die eine hohe dielektrische Konstante, einen kleinen Verlust und gute Temperaturcharakteristiken im Mikrowellenbereich besitzt:

Es ist ein anderes Ziel der Erfindung, eine Mikrowellenvorrichtung des Mehrschichttyps zu schaffen, die von der neuartigen Keramikzusammensetzung Gebrauch macht, wodurch kleine Resonatorkomponenten gefertigt werden können, wie sie gefordert würden.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist eine dielektrische Keramikzusammensetzung geschaffen, die im wesentlichen aus einer gesinterten Mischung besteht, die dargestellt wird durch die Formel:



worin x , y und z unabhängig eine molare Fraktion repräsentieren und $x + y + z = 1$ ist, x , y und z innerhalb eines fünfeckigen Bereiches liegen, der durch Linien umgeben ist, diese einschließend, die zwischen Punkten A, B, C, D und E in einer ternären Keramikzusammensetzung von Fig. 1 graphisch dargestellt sind, wobei $0 < a \leq 0,6$ und $0 \leq b \leq 0,4$ ist. Die Punkte A, B, C, D und E entsprechen jeweils denjenigen Punkten von $(x, y, z) = (0,55, 0,16, 0,29)$, $(x, y, z) = (0,5, 0,21, 0,29)$, $(x, y, z) = (0,5, 0,175, 0,325)$, $(x, y, z) = (0,345, 0,28, 0,375)$ und $(x, y, z) = (0,345, 0,245, 0,41)$.

Die Keramikzusammensetzung mit solch einer Formulierung, wie sie oben definiert ist, besitzt eine verbesserte dielektrische Konstante und eine niedrige Sintertemperatur. Wenn die dielektrische Keramik bei Temperaturen von nicht höher als 1075°C in Luft oder in einem Inertgas, wie beispielsweise N_2 , bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck von gesintert wird, kann eine dicht gesinterte Keramik erzielt werden. Die gesinterte Keramikzusammensetzung besitzt gute Charakteristiken in einem Mikrowellenbereich von 2 bis 6 MHz, wie beispielsweise eine dielektrische Konstante von nicht niedriger als 70, einem Leerlaufgütenwert von nicht niedriger als 200 und einem absoluten Wert des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz von nicht höher als $50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

Dies ermöglicht die Herstellung von Mehrschichtvorrichtungen, die von Leitermetallen, wie beispielsweise Cu, Au, Ag oder deren Legierungen Gebrauch machen. Zusätzlich können, da die Keramikzusammensetzung eine hohe dielektrische Konstante besitzt, kleine Resonatorteile passend gefertigt werden. Überdies kann die Keramikzusammensetzung mit großen industriellen

Vorzügen als Substrat für Mikrowellenschaltungen verwendet werden.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist eine Mikrowellenvorrichtung vorgesehen, die einen Körper umfaßt, der gefertigt ist aus gesinterten, dielektrischen, keramischen Schichten, einem Paar von beabstandeten Abschirmleitermetallschichten, die auf gegenüberliegenden Seiten des Körpers für die Verbindung mit Masse ausgebildet sind und einer Streifenleitungs-Metalleiterschicht, die zwischen und beabstandet von dem Paar der beabstandeten Abschirmleitermetallschichten durch die Keramikschicht auf jeder Seite der Streifenleitungs-Metalleiterschicht geschaffen ist, und aus einem Element gefertigt ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Cu, Ag, Au und deren Mischungen und Legierungen besteht, wobei die gesinterten, dielektrischen Keramikschichten, die zwischen dem Paar von beabstandeten Abschirmleitermetallschichten in Kontakt mit der Streifenleitungs-Metalleiterschicht auf deren gegenüberliegenden Seiten geschaffen sind, aus einer dielektrischen Keramikzusammensetzung der oben definierten Formel gefertigt sind. Wenn es notwendig ist, können die dielektrischen Schichten ferner auf den jeweiligen beabstandeten Abschirmleitermetallschichten ausgebildet werden, um die Schichten damit zu bedecken. In diesem Fall können die bedeckenden dielektrischen Schichten aus der oben definierten Keramikzusammensetzung gefertigt werden oder aus Aluminiumoxid oder aus Glas mit niedrigem Schmelzpunkt gefertigt werden.

Überdies kann die Mikrowellenvorrichtung ferner eine Leitermetallschicht umfassen, um mit der Streifenleitungs-Metalleiterschicht einen kapazitiven Spalt auszubilden, wodurch die Vorrichtung einen darin eingebauten Kondensator erhält.

Die Erfindung wird genauer unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben, in welchen:

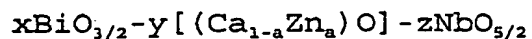
- Fig. 1 ein Diagramm einer ternären Keramikzusammensetzung ist, das einen Zusammensetzungsbe-
reich von dielektrischen Keramikzusammensetzungen gemäß der Erfindung zeigt;
- Fig. 2 eine Längsschnittansicht eines mehrlagigen dielektrischen Resonators des Typs, der einen Kondensator eingebaut hat, gemäß einer Ausführungsform der Erfindung darstellt;
- die Fig. 3 und 4 jeweils eine Querschnittsansicht und eine perspektivische Ansicht des Resonators von Fig. 2 sind;
- die Fig. 5a bis 5c jeweils schematische Draufsichten sind, welche die Druckmuster von drei Leitermetallschichten des Resonators von Fig. 1 zeigen; und
- Fig. 6 eine schematische Schnittansicht einer abgeglichenen Streifenleitung für die Mikrowellenübertragung ist.

Anfänglich wird zuerst die Herstellung der dielektrischen Keramikzusammensetzung der Erfindung beschrieben.

Die Ausgangsmaterialien für die Zusammensetzung beinhalten zum Beispiel Bi_2O_3 , CaCO_3 , ZnO und Nb_2O_5 mit oder ohne weiteren Zusatz von PbO . Diese Ausgangsmaterialien sollten hochrein sein und jeweils eine Reinheit von nicht weniger als 99,9 % besitzen.

Die pulverförmigen Ausgangsmaterialien werden abgewogen, um die beabsichtigten Mischungsverhältnisse herzustellen. Diese Pulver werden in einem geeigneten Mittel, wie beispielsweise einer Kugelmühle zusammen mit einem flüssigen Medium, wie beispielsweise Wasser gemischt. Nach Beendigung des Mischens wird der resultierende Schlamm getrocknet und bei 750 bis 900°C kalziniert. Das kalzinierte Produkt wird in Stücke gebrochen und getrocknet, um ein Pulver zu erhalten. Das auf diese Weise erhaltene Pulver wird anschließend bei 850 bis 1200°C in Luft über einen geeigneten Zeitraum gesintert. Wenn es gewünscht wird, das Pulver zu formen, wird dem Pulver eine Lösung eines geeigneten Harzbindemittels, wie beispielsweise Polyvinylalkohol hinzugefügt, gefolgt von dem Formen in einer gewünschten Weise und dem Sintern. Durch dies kann eine dielektrische, gesinterte Keramikzusammensetzung leicht erhalten werden. Insbesondere kann die Keramikzusammensetzung der Erfindung leicht durch gewöhnliche Pulververarbeitungstechniken hergestellt werden.

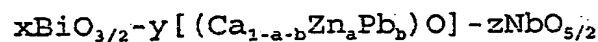
Um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen, wie beispielsweise die Sinterbarkeit bei Temperaturen, die nicht höher als 1075°C sind, eine dielektrische Konstante von nicht weniger als 70, einen Leerlaufgütenwert von nicht weniger als 200 und einen absoluten Wert des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz von nicht größer als 50 ppm/°C, sollte die Keramikzusammensetzung im wesentlichen aus einer gesinterten Mischung der Formel



bestehen, worin x, y und z unabhängig eine molare Fraktion repräsentieren und $x + y + z = 1$ ist, x, y und z innerhalb eines fünfeckigen Bereiches liegen, der durch Linien definiert ist, diese einschließend, die zwischen Punkten A, B, C,

D und E in einer ternären Keramikzusammensetzung von Fig. 1 graphisch dargestellt sind und $0 < a \leq 0,6$ ist. Die Punkte A, B, C, D und E entsprechen jeweils den Punkten von $(x, y, z) = (0,55, 0,16, 0,29)$, $(x, y, z) = (0,5, 0,21, 0,29)$, $(x, y, z) = (0,5, 0,175, 0,325)$, $(x, y, z) = (0,345, 0,28, 0,375)$ und $(x, y, z) = (0,345, 0,245, 0,41)$.

Alternativ dazu sollte die Keramikzusammensetzung im wesentlichen auch aus einer gesinterten Mischung der Formel bestehen, in der Ca teilweise durch Zn und Pb substituiert ist,



worin x, y und z unabhängig eine molare Fraktion repräsentieren und $x + y + z = 1$ ist, x, y und z innerhalb eines fünfeckigen Bereiches liegen, der durch Linien definiert ist, die zwischen Punkten A, B, C, D und E in einer ternären Keramikzusammensetzung von Fig. 1 graphisch dargestellt sind und $0 < a \leq 0,6$ und $0 \leq b \leq 0,4$ ist. In diesem Fall besitzen die Punkte A, B, C, D und E jeweils die gleichen Bedeutungen, wie sie oben definiert wird.

Bei beiden Zusammensetzungen kann, wenn die Cu-Komponente zu den jeweiligen Zusammensetzungen ferner in solch einer Menge hinzugefügt wird, daß $\text{Cu}/(\text{Bi}+\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Nb}) \leq 0,06$ oder $\text{Cu}/(\text{Bi}+\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Pb}+\text{Nb}) \leq 0,06$ ist, die Sintertemperatur weiter verringert werden, wobei der Leerlaufgütenwert verbessert wird.

Es wird nun auf die Fig. 2 bis 5 Bezug genommen, die einen dielektrischen Resonator als eine typische Mehrschichtmikrowellenvorrichtung zeigen. Der dielektrische Resonator besitzt eine Struktur, in der die Streifenleitungs-Leiterschicht und die Abschirmleitermetallschichten innerhalb eines dielektrisch gesinterten Körpers in einer beabstandeten Beziehung

verschachtelt sind, wodurch eine Struktur erzeugt wird, worin der Koppelungskondensator darin eingebaut ist.

Insbesondere enthält eine dielektrische Resonatoreinheit R einen gesinterten dielektrischen Keramikkörper 1 mit einer Mehrschichtstruktur, die Schichten $1a$, $1b$, $1c$ und $1d$ beinhaltet, wie gezeigt ist. Ein Paar von Abschirmleitermetallschichten 2 und 4 und eine Streifenleitungs-Leiterschicht 3 sind in einem Körper 1 verschachtelt, sowie voneinander beabstandet, wie in diesen Figuren gezeigt ist. Es ist auch eine Leitermetallschicht $4'$ vorgesehen, um einen kapazitiven Spalt 5 zwischen dieser und der Schicht 3 zu erzeugen, um einen Koppelkondensator herzustellen. Eine Vielzahl von externen Elektroden 6 , 7 und 8 sind an der Position des Körpers 1 vorgesehen, während sie elektromagnetische Kontakte der Elektrode 6 mit der Leitermetallschicht 2 , 3 bzw. 4 an einer Seite davon ermöglichen, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Die Leiterschicht 3 ist an der anderen Seite frei. Die Schichten 2 und 4 sind an der anderen Seite mit den externen Elektroden 6 , 7 für die Verbindung mit Masse elektromagnetisch verbunden. Somit kann ein Resonator mit eingebautem Koppelkondensator hergestellt werden, der die Abschirmleiterschichten einschließt. Die Leitermetallschichten 3 und $4'$ sollten aus Cu , Ag , Au , und deren Mischungen und Legierungen gefertigt werden. Um die Sintertemperatur für die Schichten 3 und $4'$ abhängig von der verwendeten Keramikzusammensetzung zu steuern, können Platingruppenmetalle, wie beispielsweise Pd , Pt und ähnliches oder W der Mischung oder der Legierung bis zu 10 Gew% hinzugefügt werden. Wenn diese Metalle hinzugefügt werden, kann die Temperatur erhöht werden. Die Leitermetallschichten 2 und 4 können auch aus Metallen oder deren Mischungen oder Legierungen gefertigt werden, die oben mit oder ohne einen weiteren Zusatz des Platingruppenmetalls oder von W definiert sind, obwohl andere Metalle verwendet werden können. Die externen Elektroden können aus leitenden Metallen oder Legierungen ge-

fertigt werden, einschließlich solchen, die hier weiter oben in bezug auf die Leiterschichten 3 und 4' definiert wurden.

Es wird angemerkt, daß die externe Elektrode 8 in Kontakt mit der Leitermetallschicht 4' vorgesehen ist, um Eingabe- und Ausgabesignale des Koppelkondensators herauszuführen, der zwischen den Schichten 3 und 4' gebildet ist. Die Schicht 4' besitzt in diesem Fall sowohl Signaleingabe- als auch -ausgabefunktionen.

Es ist wichtig anzumerken, daß die Schichten 1b und 1c des Keramikkörpers 1, die zwischen dem Paar von Leitermetallschichten 2 und 4 vorgesehen sind und die Streifenleitungs-Leitermetallschicht 3 darin besitzen, aus der gesinterten Keramikzusammensetzung der Erfindung gefertigt sind. Durch die Verwendung der Zusammensetzung ist das Niedrigtemperatursintern mit Verbesserungen der charakteristischen Eigenschaften der Vorrichtung möglich.

Dieser Typ des Resonators ist in der Technik bekannt, ausgenommen, daß der gesinterte Keramikkörper aus der neuartigen Zusammensetzung der Erfindung gefertigt ist, und seine Herstellung wird unten kurz dargestellt.

Die Ausgangsmaterialien für die dielektrische Keramikzusammensetzung werden kalziniert und in feine Stücke zerbrochen. Die feinen Stücke werden in einer Lösung eines organischen Bindemittels und eines Weichmachermittels dispergiert, um einen Schlamm zu erhalten. Dünne Schichten der keramischen Dispersion in dem organischen Bindemittel werden aus dem Schlamm durch Beschichten und Trocknen erhalten. Wenn Cu als Leitermetallschicht verwendet wird, wird eine CuO-Paste auf eine Vielzahl von Keramiksichten in einem gewünschten Muster gedruckt, wie in Fig. 5a gezeigt ist, auf die eine Vielzahl von keramischen Schichten aufgebaut wird. Ferner wird eine gemu-

sterte Leitermetallschicht auf der obersten keramischen Schicht ausgebildet, wie in Fig. 5b gezeigt ist, gefolgt von dem Aufbau einer Vielzahl von keramischen Schichten und der Ausbildung von anderen gemusterten Leitermetallschichten, wie in Fig. 5c gezeigt ist.

Bei dieser Anordnung sollten die aufgebauten dielektrischen Schichten 1b und 1c, die zwischen den Leitermetallschichten 2 und 4 vorgesehen sind, im wesentlichen aus der dielektrischen Keramikzusammensetzung der Erfindung bestehen. Die anderen Schichten 1a und 1d können aus der Zusammensetzung der Erfindung gefertigt werden. Alternativ dazu können niedrig sinternde Materialien, wie Aluminiumoxid, Glas oder ähnliches für diesen Zweck verwendet werden. Überdies sollte die Streifenleitungs-Leitermetallschicht 3 und die Schicht 4' aus Cu, Ag, Au, und einer Mischung oder einer Legierung davon mit oder ohne einem Platingruppenmetall oder W gefertigt sein. Wenn das Platingruppenmetall oder W in der Mischung oder der Legierung vorliegt, beträgt die Menge bis zu 10 Gew% der Mischung oder der Legierung.

Die aufgebauten Schichten werden anschließend thermisch gepreßt und in einzelne Elemente geschnitten. Die Elemente werden in Luft thermisch behandelt, um das Bindemittel durch die Anwendung von Wärme zu entfernen. Wenn CuO-Paste verwendet wird, wird das Element in einer H_2 -Atmosphäre thermisch behandelt, um es in Cu zu reduzieren und in N_2 gesintert. Bei anderen Metallen oder deren Mischungen oder Legierungen mit oder ohne W oder einem Platingruppenmetall wird das Sintern in Luft ausgeführt.

Wenn die Keramikzusammensetzung der Erfindung verwendet wird, liegt die Sintertemperatur im allgemeinen im Bereich von 850 bis 1150°C, vorzugsweise nicht höher als 1050°C.

Die Streifenleitungs-Leiterschicht 3 ist linear dargestellt worden, kann aber gekrümmt, gestuft oder dergleichen verlaufen. Wenn eine Vielzahl der Resonatoren in Kombination mit Kondensatoren verwendet wird, kann leicht ein Bandpaßfilter erhalten werden.

Die Mikrowellenvorrichtung des Typs, der die Abschirmleiter und den Koppelkondensator besitzt, ist hier weiter oben beschrieben worden. Die Zusammensetzung der Erfindung ist für diesen Typ der Vorrichtung besonders geeignet. Nichts desto weniger kann die Keramikzusammensetzung der Erfindung geeigneterweise als andere Typen von Mikrowellenvorrichtungen verwendet werden, beispielsweise als sogenannte abgegliche Streifenleitung für die Mikrowellenübertragung.

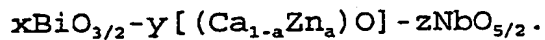
Fig. 6 zeigt eine Streifenleitung L, die einen dielektrischen, gesinterten, keramischen Körper 10 mit einer schmalen, darin eingebauten Streifenleitung 11 und ein Paar von Leiterschichten 12, 13 beinhaltet, die auf oberen und unteren Seiten des Körpers 10 für die Verbindung mit Masse angeordnet sind. In diesem Fall können die Leiterschichten 12, 13, die nicht eingebaut sind, aus einem anderen Metall als Cu, Ag, Au oder ähnlichem gefertigt werden. Die schmale Streifenleitung 11 sollte jedoch aus Cu, Ag, Au, und deren Mischungen und Legierungen gefertigt werden, da die Leitung 11 zusammen mit der Keramikzusammensetzung gesintert werden muß.

Die vorliegende Erfindung wird anhand von Beispielen genauer beschrieben.

Beispiel 1

Bi_2O_3 , CaCO_3 , ZnO und Nb_2O_5 , die jeweils hochrein waren, wurden in Pulverform als Ausgangsmaterialien vorgesehen. Nach der

Korrektur der Reinheit der Ausgangsmaterialien wurden sie in verschiedenen Mengen abgewogen, um Werte von x , y , z und a , die in Tabelle 1 gezeigt sind, in der Keramikzusammensetzung der Formel zu erhalten,



Die abgewogenen Pulver der einzelnen Zusammensetzungen wurden in einer Polyethylen-Kugelmühle angeordnet, zu denen stabilisierte Zirkoniakugeln und reines Wasser, gefolgt von einem Mischen über 17 Stunden. Nach Beendigung des Mischens wurde der resultierende Schlamm getrocknet, um ihn zu pulverisieren und in einem Aluminiumoxidschmelztiegel anzuordnen, gefolgt von einem Kalzinieren bei einer Temperatur von 750 bis 900°C für 2 bis 5 Stunden. Das kalzinierte Produkt wurde mittels eines automatischen Mörsers gemahlen, gefolgt von einem Pulverisieren in der Kugelmühle über 17 Stunden und dem Trocknen, um ein Ausgangspulver zu erhalten.

Das Pulver wurde mit 6 Gew% einer 5 % wäßrigen Polyvinylalkohollösung als Bindemittel gemischt und durch ein 500µm-(32 Maschen)-Sieb geleitet, um Partikel zu erhalten. Die Partikel wurden bei 100 MPa preßgeformt, um einen Zylinderformling mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Dicke von ungefähr 5 mm zu erhalten. Der zylinderförmige Formling wurde bei 650°C für 2 Stunden erwärmt, um das Bindemittel auszubrennen und in einem Magnesiumoxidbehälter angeordnet. Danach wurde der Behälter geschlossen und der Inhalt wurde in Luft bei einer Temperatur von 850 bis 1200°C für 2 bis 4 Stunden gesintert. Die gesinterten Produkte, die durch das Sintern bei einer Temperatur erhalten wurden, bei der die Dichte maximal wird, wurden einer Messung der dielektrischen Charakteristiken in einem Mikrowellenbereich unterzogen. Der Leerlaufgütenwert (Q_u) wurde nach einem Hohlraumverfahren bestimmt. Die dielektrische Konstante wurde aus der Größe des gesinterten Produkts

und der Resonanzfrequenz berechnet. Die Resonanzfrequenz wurde im Bereich von 2 bis 5 MHz festgestellt. Die Resonanzfrequenz wurde bei -25°C , 20°C und 85°C gemessen und der Temperaturkoeffizient (τf) gemäß des Verfahrens der geringsten Quadrate. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 unten gezeigt.

Tabelle 1

Proben- Nr.	x	Zusammensetzung y z a			Sinter- temperatur °C	Dielektrische Konstante	Qu	τf ppm/°C
1#	0.55	0.165	0.285	0.3	875	85	170	+26
2	0.55	0.16	0.29	0.3	875	87	250	+18
3#	0.55	0.155	0.295	0.3	950	89	160	+11
4#	0.5	0.215	0.285	0.3	875	72	90	-12
5	0.5	0.21	0.29	0.3	900	76	240	-9
6#	0.5	0.19	0.31	0	975	65	480	+29
7	0.5	0.19	0.31	0.1	925	71	330	+20
8	0.5	0.19	0.31	0.3	900	82	260	+1
9	0.5	0.19	0.31	0.45	900	90	230	-15
10	0.5	0.19	0.31	0.6	900	94	230	-45
11#	0.5	0.19	0.31	0.7	900	96	210	-78
12	0.5	0.175	0.325	0.3	950	87	220	+2
13#	0.5	0.165	0.335	0.3	975	91	70	-26
14	0.475	0.21	0.315	0.25	925	75	350	+7
15	0.46	0.215	0.325	0.25	925	77	400	+4
16	0.445	0.22	0.335	0.25	925	80	440	+1
17#	0.42	0.225	0.355	0	1025	59	740	+24
18	0.42	0.225	0.355	0.1	975	78	610	+10
19	0.42	0.225	0.355	0.25	950	91	570	+3
20	0.42	0.225	0.355	0.3	925	88	430	-28
21	0.42	0.225	0.355	0.6	900	80	230	-45
22#	0.42	0.225	0.355	0.7	900	78	220	-78

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Proben-Nr.	Zusammensetzung				Sinter-temperatur °C	Dielektrische Konstante	Qu	r f ppm/°C
x	y	z	a					
23	0.41	0.235	0.355	0.25	925	91	510	+6
24#	0.4	0.265	0.335	0.25	975	84	150	+74
25#	0.4	0.2	0.4	0.25	1075	101	80	-82
26	0.405	0.23	0.365	0.25	975	98	530	+19
27#	0.375	0.25	0.375	0	1150	71	350	+79
28	0.375	0.25	0.375	0.1	1075	89	440	+43
29	0.375	0.25	0.375	0.25	1050	106	660	+11
30	0.375	0.25	0.375	0.6	975	84	480	-26
31#	0.375	0.25	0.375	0.8	950	64	140	-69
32	0.36	0.26	0.38	0.25	1075	107	470	+26
33	0.345	0.28	0.375	0.25	1000	104	270	+47
34	0.345	0.245	0.41	0.25	1075	108	250	+39
35#	0.34	0.29	0.37	0.25	975	102	120	+110
36#	0.34	0.24	0.42	0.25	1125	109	80	+150

Bei der obigen Tabelle liegen die Zusammensetzungen der Probennummern mit dem Zeichen "#" außerhalb des Umfangs der Erfindung und dienen somit für einen Vergleich.

Die Probennummern sind in Fig. 1 dargestellt, worin die Figuren jeweils den Probennummern entsprechen. Wie es aus den Ergebnissen von Tabelle 1 offensichtlich wird, können die Zusammensetzungen, die innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung liegen, bei Temperaturen dicht gesintert werden, die nicht höher als 1075°C liegen. Überdies besitzen die Zusammensetzungen der Erfindung eine dielektrische Konstante von nicht weniger als 70, einen Leerlaufgütenwert von nicht weniger als 200 und einen absoluten Wert des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz von nicht höher als $50\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$. Insbesondere konnte die Zusammensetzung von Nr. 29 bei 1050°C dicht gesintert werden und gute Mikrowellendielektrikcharakteristiken vorweisen, wie beispielsweise eine dielektrische Konstante in der Höhe von 106, einen Leerlaufgütenwert von 660 und einen Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz von $+11\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$. Die Zusammensetzung wird, wenn sie in N_2 gesintert wird, zusätzlich einer kleinen Veränderung in bezug auf die Sintertemperatur und die Charakteristiken unterzogen. Bei der Zusammensetzung, die außerhalb des Umfangs der Erfindung liegen, wird der Leerlaufgütenwert kleiner als 200, wobei der absolute Wert des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz größer als $50\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ wird. Diese Zusammensetzung wird als nicht geeignet für praktische Anwendungen betrachtet.

Beispiel 2

Die Ausgangsmaterialien wurden so abgewogen, daß die Zusammensetzungsverhältnisse x, y und z wie die Verhältnisse der Proben-Nr. 9, 15 und 23 von Tabelle 1 gewählt wurden und das Verhältnis a des substituierten Zn zu und das Verhältnis des substituierten Pb zu Ca wurden bestimmt, wie in Tabelle 2 gezeigt ist. Diese Ausgangsmaterialien wurden gesintert und einer Auswertung der Charakteristiken in der gleichen Weise, wie

in Beispiel 1 unterzogen. Die Ergebnisse sind unten in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Proben-Nr.	Zusammensetzung					Sinter-temperatur °C	Dielektrische Konstante	Qu	τ f
	x	y	z	a	b				
									ppm/°C
9a	0.5	0.19	0.31	0.45	0	900	90	230	-15
9b	0.5	0.19	0.31	0.45	0.2	900	89	290	-16
9c	0.5	0.19	0.31	0.45	0.4	900	89	240	-17
9d#	0.5	0.19	0.31	0.45	0.5	900	88	190	-17
15a	0.46	0.215	0.325	0.25	0	925	77	400	+4
15b	0.46	0.215	0.325	0.25	0.2	925	76	450	+4
15c	0.46	0.215	0.325	0.25	0.4	925	76	430	+3
15d#	0.46	0.215	0.325	0.25	0.5	950	75	380	+3
23a	0.41	0.235	0.355	0.25	0	925	91	510	+6
23b	0.41	0.235	0.355	0.25	0.2	925	90	550	+6
23c	0.41	0.235	0.355	0.25	0.4	925	89	530	+6
23d#	0.41	0.235	0.355	0.25	0.5	950	88	480	+4

Bei der obigen Tabelle liegen die Zusammensetzungen der Proben-Nr. mit dem Zeichen "#" außerhalb des Umfangs der Erfindung und dienen somit für einen Vergleich.

Wie es aus den Ergebnissen von Tabelle 2 offensichtlich wird, kann die Substitution des Pb innerhalb des Umfangs der Erfindung den Leerlaufgütenwert erhöhen, aber die Substitution des Pb, die den Umfang der Erfindung überschreitet, hat unerwünschterweise einen Leerlaufgütenwert zur Folge, der niedriger ist, als der, der ohne Substitution erreicht wird.

Beispiel 3

Die Zusammensetzungen der gewählten Hauptkomponenten sind die der Proben-Nr. 8, 19 und 29, zu denen CuO in unterschiedlichen Mengen als Cu-Komponente hinzugefügt wurde. Diese Komponenten wurden verwendet, um gesinterte Produkte herzustellen und die Charakteristiken in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 zu messen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Proben-Nr.	Zusammensetzung					Sinter-temperatur °C	Dielektrische Konstante	Qu	τ f ppm/°C
	x	y	z	a	c				
8a	0.5	0.19	0.31	0.3	0	900	82	260	+1
8b	0.5	0.19	0.31	0.3	0.02	875	80	400	0
8c	0.5	0.19	0.31	0.3	0.06	875	77	370	-3
8d#	0.5	0.19	0.31	0.3	0.08	850	71	220	-11
19a	0.42	0.225	0.355	0.25	0	950	91	570	+3
19b	0.42	0.225	0.355	0.25	0.02	925	90	670	-15
19c	0.42	0.225	0.355	0.25	0.06	900	87	620	-14
19d#	0.46	0.225	0.355	0.25	0.08	875	81	520	-25
29a	0.375	0.25	0.375	0.25	0	1050	106	660	+11
29b	0.375	0.25	0.375	0.25	0.02	1000	104	720	+3
29c	0.375	0.25	0.375	0.25	0.06	975	101	670	-12
29d#	0.375	0.25	0.375	0.25	0.08	975	95	560	-28

Bei der obigen Tabelle liegen die Zusammensetzungen der Proben-Nr. mit dem Zeichen "#" außerhalb des Umfangs der Erfindung und dienen somit für einen Vergleich.
 "c" in der Zusammensetzung bedeutet einen Wert von Cu/(Bi+Ca+Zn+Nb).

Wie es aus den Ergebnissen von Tabelle 3 offensichtlich wird, kann der Zusatz der Cu-Komponente in Mengen, die innerhalb des Umfangs der Erfindung liegen, den Leerlaufgütenwert verbessern. Andererseits hat die Menge des Pb, die den Bereich übersteigt, der in der vorliegenden Erfindung definiert ist, einen Leerlaufgütenwert zur Folge, der niedriger ist, als in dem Fall, bei dem Pb nicht substituiert wird.

Beispiel 4

Die Zusammensetzungen der verwendeten Hauptkomponenten waren die der Proben-Nr. 9b, 15b und 23b von Tabelle 2, zu denen CuO in unterschiedlichen Mengen als Cu-Komponente hinzugefügt wurde. Diese Zusammensetzungen wurden gesintert und Messungen der Charakteristiken in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Proben-Nr.	Zusammensetzung						Sinter-temperatur °C	Dielektrische Konstante	Qu	τ f
	x	y	z	a	b	c				
										ppm/°C
9b-1	0.5	0.19	0.31	0.45	0.2	0	900	89	290	-16
9b-2	0.5	0.19	0.31	0.45	0.2	0.02	875	86	380	-21
9b-3	0.5	0.19	0.31	0.45	0.2	0.06	875	85	320	-38
9b-4#	0.5	0.19	0.31	0.45	0.2	0.08	875	85	270	-58
15b-1	0.46	.215	0.325	0.25	0.2	0	925	76	450	+4
15b-2	0.46	.215	0.325	0.25	0.2	0.02	900	74	570	+1
15b-3	0.46	.215	0.325	0.25	0.2	0.06	875	72	530	-3
15b-#	.46	.215	0.325	0.25	0.2	0.08	875	69	450	-12
23b-1	0.41	.235	0.355	0.25	0.2	0	925	90	550	+6
23b-2	0.41	.235	0.355	0.25	0.2	0.02	900	88	660	+3
23b-3	0.41	.235	0.355	0.25	0.2	0.06	875	85	630	-4
23b-4#	.41	.235	0.355	0.25	0.2	0.08	875	82	540	-11

Bei der obigen Tabelle liegen die Zusammensetzungen der Proben-Nr. mit dem Zeichen "#" außerhalb des Umfangs der Erfindung und dienen somit für einen Vergleich.

Die Ergebnisse von Tabelle 4 lassen erkennen, daß der Zusatz von Cu innerhalb eines definierten Bereiches der Erfindung wirksam im Vermindern der Sintertemperatur ist, wobei der Leerlaufgütenwert verbessert wird. Der Zusatz von Cu in einer Menge, die den definierten Bereich überschreitet, verringert jedoch die dielektrische Konstante und den Leerlaufgütenwert.

Beispiel 5

Eine Mehrschicht-Mikrowellen-Vorrichtung wurde durch die Verwendung der dielektrischen Zusammensetzungen der Erfindung gefertigt. Die Vorrichtung war ein dielektrischer Resonator, der in den Fig. 2 bis 5 gezeigt ist, worin ein Streifenleitungsleiter mit einem gesinterten, dielektrischen Keramikkörper verschachtelt war, um eine Struktur zu schaffen, die Abschirmleiterschichten und einen Koppelkondensator darin besaß.

Die Herstellung des Resonators wird unter Bezugnahme auf die Fig. 2 bis 5 unter Verwendung der Zusammensetzung der Proben-Nr. 23 von Tabelle 1 beschrieben.

Ein kalziniertes Pulver eines dielektrischen Materials Nr. 23, dem 0,3 Gew% CuO hinzugefügt wurde, wurde in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 vorbereitet. Das kalzinierte Pulver wurde mit einem Polyvinylbutyralharzbindemittel, einem Butylacetat-Lösungsmittel für das Bindemittel und einem Di-butylphthalat-Weichmachermittel gemischt, wodurch ein Schlamm mit einem Pulvergehalt von 65 Gew% erzielt wurde. Der Schlamm wurde auf eine Polyethylenterephthalat-Schicht durch Aufstreichen aufgebracht und getrocknet, um Schichten mit einer Trockendicke von 50 bis 70 Mikrometern zu erhalten.

Es wurden verschiedene Typen von Metallen, die in Tabelle 5 gezeigt sind, separat für die Verwendung als Leitermetall

vorgesehen und mit einem Bindemittel gemischt, um Pasten zu erhalten, vorausgesetzt, daß, wenn Cu als Leitermetall verwendet wurde, eine CuO-Paste vorgesehen wurde.

Jede Paste wurde zum Drucken in Mustern verwendet, wie in den Fig. 5a bis 5c gezeigt ist. Das Streifenleitungslängenmuster 3 von Fig. 5b besaß eine Länge von 13 mm.

Die Zusammensetzungs- und Druckprozeduren wurden in der folgenden Weise ausgeführt.

Eine Vielzahl von dielektrischen Materialschichten wurde aufgebaut, wonach ein Leitermuster 2 von Fig. 5a auf die oberste Schicht gedruckt wurde, gefolgt von einem Aufbau einer Vielzahl von Schichten. Danach wurde ein schmales Leitermuster 3 von Fig. 5b auf die oberste Schicht der aufgebauten Schichten gedruckt, gefolgt von einem weiteren Aufbau einer Vielzahl von dielektrischen Schichten, dem Drucken eines Leitermusters 4 von Fig. 5c und ferner noch dem Aufbau einer Vielzahl von Schichten. Der erhaltene Rohling wurde bei einem Druck von 30 kg/cm^2 thermisch gepreßt. Der gepreßte Artikel wurde in einzelne Elemente geschnitten, gefolgt von der thermischen Behandlung in Luft bei 600°C , um das Bindemittel zu entfernen. Wenn die CuO-Paste verwendet wurde, wurde das Element anschließend in H_2 thermisch behandelt, um es in Cu zu reduzieren und bei 925°C in N_2 gesintert. Bei den anderen Leitern wurden die Elemente in Luft bei 925°C gesintert.

Danach wurden die externen Elektroden an dem gesinterten Körper befestigt, wie in den Fig. 2 bis 4 gezeigt ist, wobei eine kommerziell erhältliche Cu-Paste verwendet wurde, um einen dielektrischen Resonator des Mehrschichttyps mit einem darin angeordneten Kondensator und den darin angeordneten Abschirmleitermetallschichten zu erhalten.

Nach dem Sintern wurde eine Länge der Streifenleitung von 11,4 bis 11,5 mm festgestellt. Somit fand eine Schrumpfung statt.

Zehn Elemente wurden für die jeweiligen Leiter gefertigt, um Durchschnittswerte einer Resonanzfrequenz und eines Q-Wertes zu bestimmen. Die Ergebnisse sind unten in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

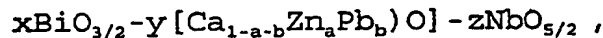
Leiterelektrode	Resonanzfrequenz MHz	Leerlaufgüte
Cu	805	180
Ag	800	190
99 % Ag/1 % Pt	790	180
95 % Ag/5 % Pd	790	170
Au	810	180

Die Ergebnisse von Tabelle 5 lassen erkennen, daß die Resonanzfrequenz für alle Fälle nahe bei oder über 800 MHz liegt. Die Leerlaufgüte liegt bei nicht weniger als 100 und ist somit exzellent.

93 301 409.4

Ansprüche

1. Dielektrische Keramikzusammensetzung, die im wesentlichen aus einer gesinterten Mischung besteht, die durch die Formel



dargestellt wird, worin x, y und z unabhängig eine molare Fraktion repräsentieren und $x + y + z = 1$ ist, x, y und z innerhalb eines fünfeckigen Bereiches liegen, der durch Linien umgeben ist, die zwischen Punkten A, B, C, D und E in einer ternären Keramikzusammensetzung von Fig. 1 graphisch dargestellt sind, worin $0 < a \leq 0,6$ und $0 \leq b \leq 0,4$ und die Punkte A, B, C, D und E jeweils denjenigen Punkten von $(x, y, z) = (0,55, 0,16, 0,29)$, $(x, y, z) = (0,5, 0,21, 0,29)$, $(x, y, z) = (0,5, 0,175, 0,325)$, $(x, y, z) = (0,345, 0,28, 0,375)$ und $(x, y, z) = (0,345, 0,245, 0,41)$ entsprechen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei ferner Cu-Atome in einer Menge enthalten sind, daß $\text{Cu}/(\text{Bi}+\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Nb}) \leq 0,06$ ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin $b = 0$ ist.
4. Mikrowellenvorrichtung, die einen Körper (1), der aus gesinterten, dielektrischen, keramischen Schichten (1a, 1b, 1c, 1d) gefertigt ist, ein Paar von beabstandeten Abschirmleitermetallschichten (2, 4), die auf gegenüberliegenden Seiten des Körpers (1) für eine Verbindung mit Masse ausgebildet sind, und eine Streifenleitungs-

Metalleiterschicht (3) umfaßt, die zwischen und beabstandet von dem Paar von beabstandeten Abschirmleitermetallschichten (2, 4) durch eine keramische Schicht (1b, 1c) auf jeder Seite davon vorgesehen ist und aus Cu, Ag oder Au oder einer Mischung oder einer Legierung davon gefertigt ist, wobei die gesinterten, dielektrischen, keramischen Schichten (1b, 1c), die zwischen dem Paar von beabstandeten Abschirmleitermetallschichten (2, 4) in Kontakt mit der Streifenleitungs-Metalleiterschicht (3) auf deren gegenüberliegenden Seiten vorgesehen sind, aus einer dielektrischen Keramikzusammensetzung gefertigt sind, wie sie in Anspruch 1, 2 oder 3 beansprucht ist.

5. Mikrowellenvorrichtung nach Anspruch 4, worin ferner gesinterte, dielektrische, keramische Bedeckungsschichten (1a, 1d) auf den jeweiligen gepaarten Abschirmleitermetallschichten (2, 4) vorgesehen sind.
6. Mikrowellenvorrichtung nach Anspruch 5, worin die gesinterten, dielektrischen, keramischen Bedeckungsschichten (1a, 1b) jeweils aus einer Zusammensetzung gefertigt sind, wie sie in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 beansprucht ist.
7. Mikrowellenvorrichtung nach Anspruch 5, worin die gesinterten, dielektrischen, keramischen Bedeckungsschichten (1a, 1d) jeweils aus niedrig sinterndem Aluminiumoxid oder Glas gefertigt sind.
8. Mikrowellenvorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, ferner mit einer Leitermetallschicht (4'), die der Streifenleitungs-Leitermetallschicht (3) zugeordnet ist, um dazwischen einen kapazitiven Spalt (5) auszubilden.

9. Mikrowellenvorrichtung nach Anspruch 8, worin die Leitermetallschicht (4') aus Cu, Ag oder Au, oder aus einer Mischung oder Legierung davon gefertigt ist.
10. Mikrowellenvorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, worin die Streifenleitungs-Metalleiterschicht (3) und/oder die Leitermetallschicht (4') ferner bis zu 10 Gew% eines Metalls umfaßt, das aus Platingruppenmetallen und Wolfram ausgewählt ist.

93 301 409.4

1/5

FIG. 1

$(\text{BiO}_{3/2}, \text{MeO}, \text{NbO}_{5/2})$
 $= (0.70, 0.10, 0.20)$

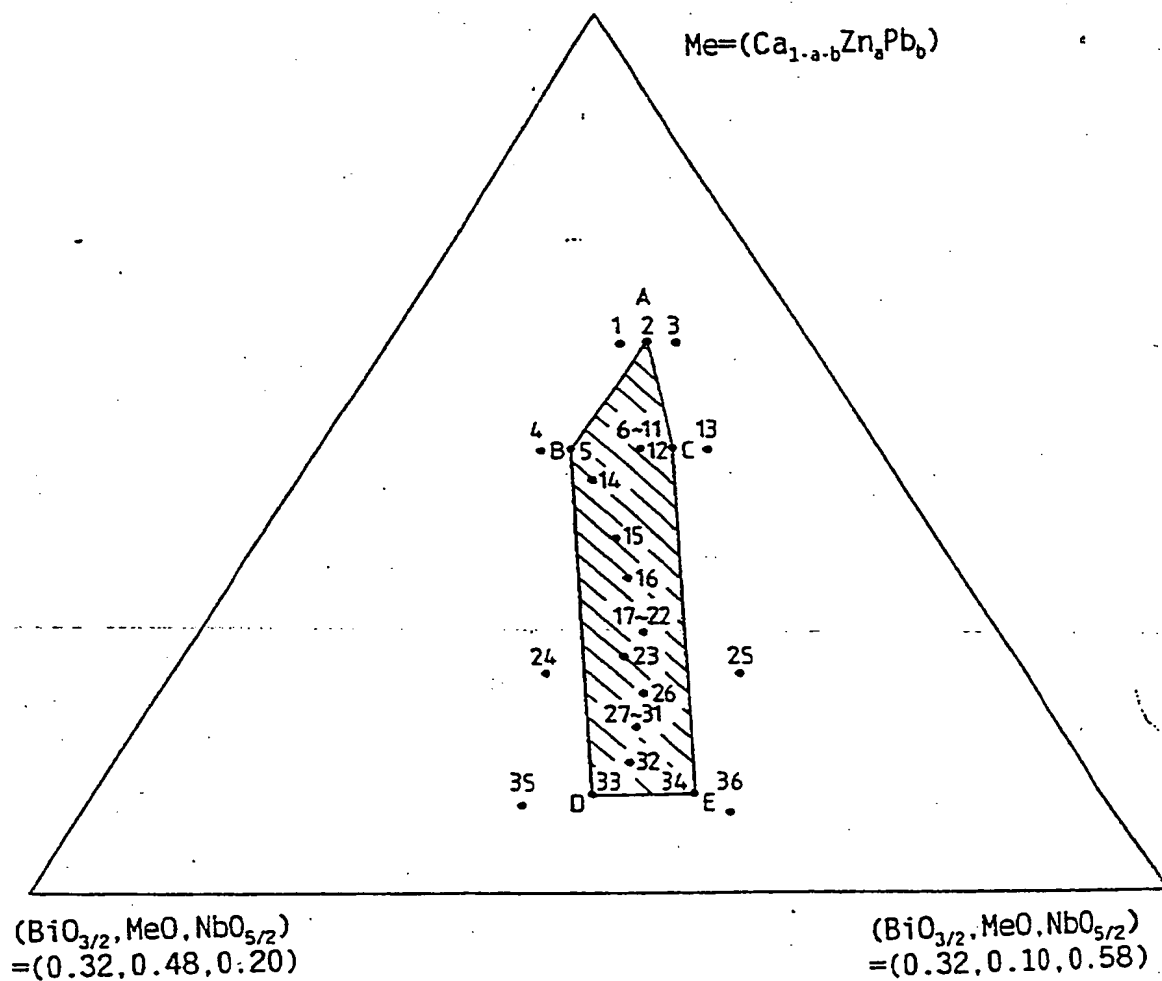


FIG. 2

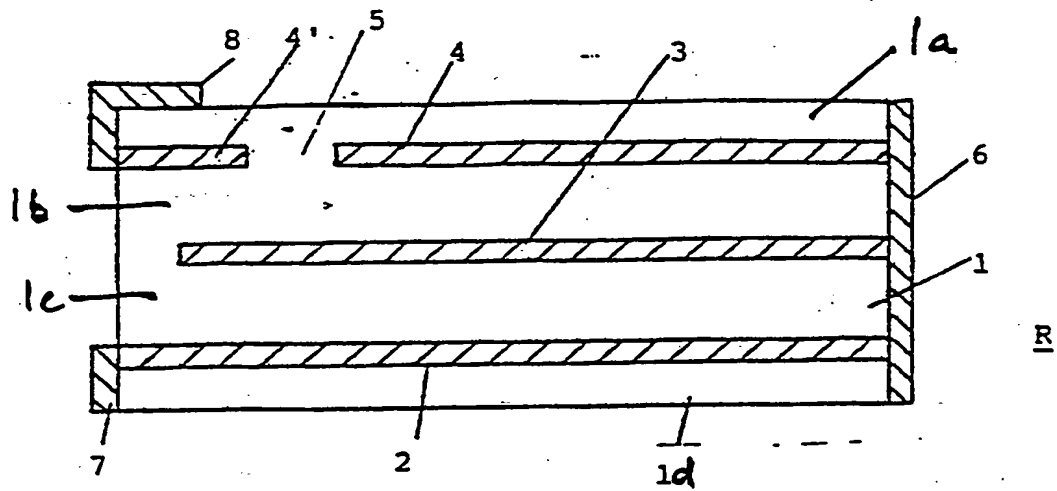


FIG. 3

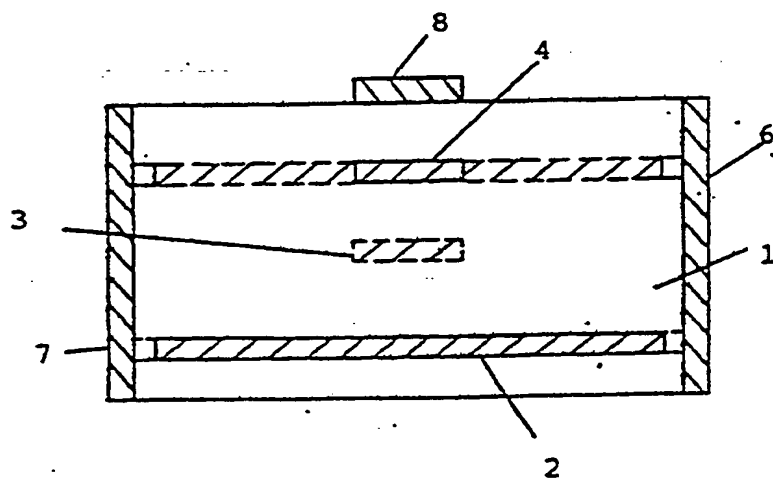


FIG. 4

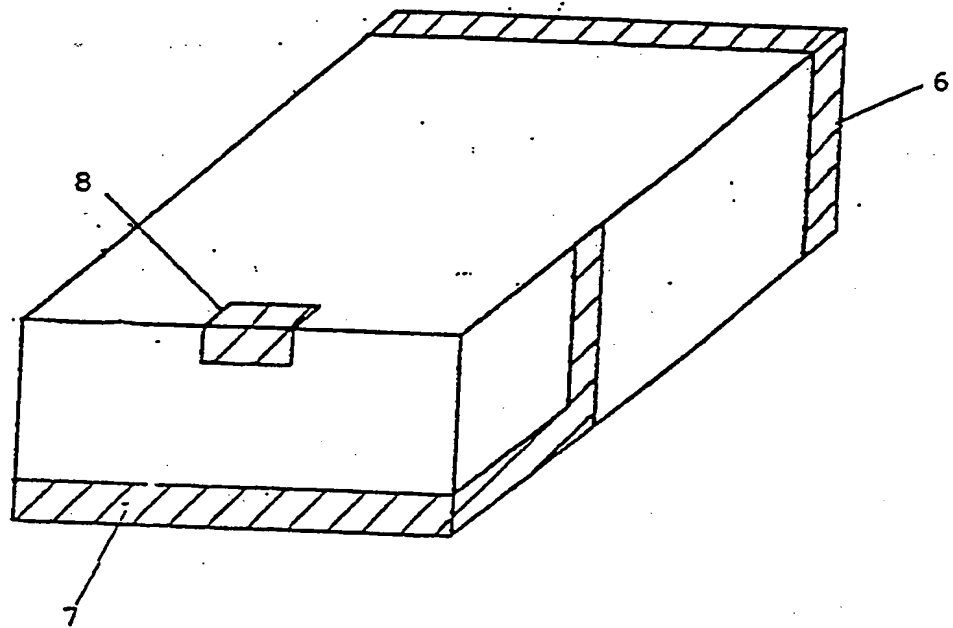


FIG. 5a

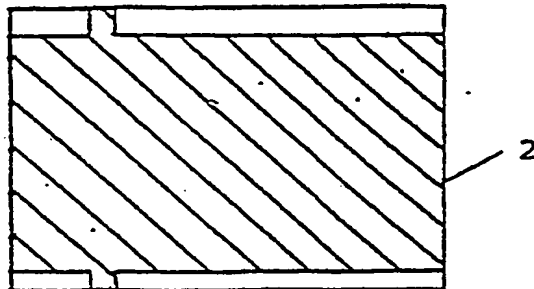


FIG. 5b

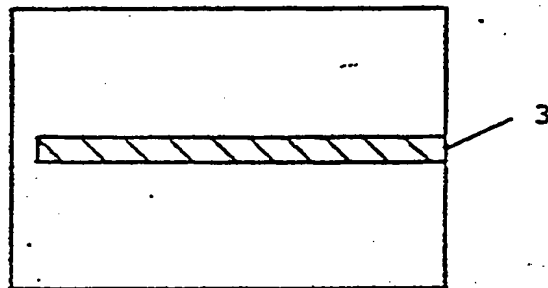


FIG. 5c

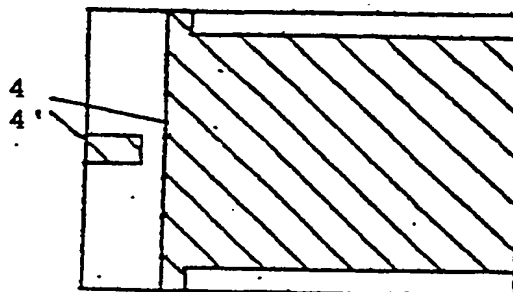


FIG. 6

